



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105762.6

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

H01L 23/28

[43]公开日 1996 年 1 月 3 日

[22]申请日 95.4.28

[30]优先权

[32]94.4.30 [33]JP[31]114115/94

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 片冈一郎 森隆弘 山田聪

盐冢秀则 小森绫子

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

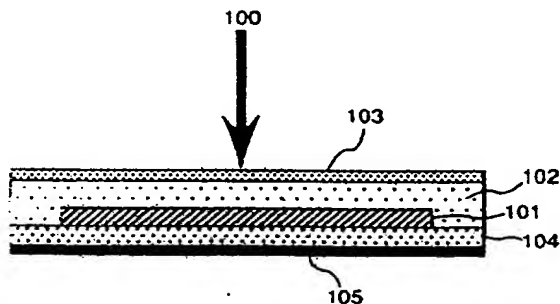
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 透光树脂密封的半导体

[57]摘要

一种以透光树脂密封的半导体,至少其光电转换器的入射光面用有机聚合物树脂层密封,该树脂包括乙烯和不饱和脂肪酸酯的共聚物。这种以透光树脂密封的半导体的表面层具有好的耐热性、吸水率低,即使在潮湿的场合也不析出游离酸。因而防止半导体在高温环境中因光生伏打元件的旁路电阻之下降所导致的性能退化。



(BJ)第 1456 号

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种用透光树脂密封的半导体,至少光电转换器的入射光面用有机聚合物树脂层密封,其中有机树脂层包括乙烯和不饱和脂肪酸酯的共聚物。

2. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中光电转换器包括:作为第一电极的导电衬底、在其上所形成的作为光生伏打元件的光敏半导体层以及在其上进一步形成的作为第二电极的透光导电层。

3. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中光电转换器具有由非单晶半导体构成的光敏半导体层。

4. 根据权利要求3的用透光树脂密封的半导体,其中的非单晶半导体包括非晶硅。

5. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中不饱和脂肪酸酯是丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯。

6. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中光电转换器是经缺陷去除处理过的,以修补短路部位。

7. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中光电转换器的旁路电阻在  $1K\Omega \cdot cm^2 \sim 500K\Omega \cdot cm^2$  的范围。

8. 根据权利要求1的用透光树脂密封的半导体,其中光电转换器的收集电极设置在其入射光面上。

9. 根据权利要求 1 的用透光树脂密封的半导体, 其中半导体入射光面进一步用氟聚合物薄膜覆盖, 作为最外层。

## 透光树脂密封的半导体

本发明涉及一种以透光树脂密封的半导体,特别涉及用于在光生伏打元件的入射光(接收光)面一侧用透光有机高聚物树脂密封的太阳能电池组件的表面覆盖材料。

近些年来,环境污染已变为全球性的事情。特别是由释放的二氧化碳的温室效应所引起的全球性的温度升高是个严重的问题。所以,强烈要求不使用矿物燃料的干净能源。此刻,太阳能电池,一种光电转换器可望成为干净能源,因为它安全并易于加工。

太阳能电池包括各种类型,举例来说一般有结晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、非晶硅太阳能电池(本文的非晶硅包括微晶硅)、铜铟 *serenade* 太阳能电池、化合物半导体太阳能电池及类似电池。其中,薄膜结晶硅太阳能电池,化合物半导体太阳能电池及非晶硅型太阳能电池正被积极地研究,因为这些类型的太阳能电池容易以低成本制成大面积形式。

再有,在这些太阳能电池中,以非晶硅型太阳能电池为代表的薄膜太阳能电池,可通过在具有导电表面的衬底,如韧性导电金属衬底上淀积硅,再在其上形成透光的导电层而制成,因其重量轻、冲击强度高、韧性好而可望成为未来组件的范本。然而,与将硅淀积在玻璃衬底上制成的电池不同,这种类型的组件要求入射光表面

覆盖一层透光材料,来保护太阳能电池。在常规的太阳能电池组件中,施加一层透光的氟聚合物薄膜,例如氟塑料膜和氟塑料涂层作为最外的覆盖层,并在该覆盖层下面设置透光的热塑性有机树脂。之所以采用氟塑料(氟聚合物)作为最外层是因为它的耐气候性好及防水性强,保持透光率,不致因表面变黄或白浊,或污染而引起太阳能电池组件转换效率的下降。之所以采用透光的热塑性树脂作填充物,是因为为保护内部的光生伏打元件而大量使用时价廉。

图 4 表示这类太阳能电池组件之一例。在图 4 中,该组件由一层氟塑料(氟聚合物)薄膜 401、一种透光的热塑性有机树脂 402、一光生伏打元件 403 及一绝缘层 404 构成。在该例中,光生伏打元件背面被覆以与入射光面相同的有机树脂。具体地说,该氟塑料薄膜层 401 是一种氟聚合物膜,如 ETFE(乙烯—四氟乙烯共聚物)膜,和 PVF(聚氟乙烯)膜。透光的热塑性有机树脂 402 可例举出 EVA(乙烯—乙酸乙烯酯共聚物)和丁醛树脂。绝缘层 404 可由各种有机树脂膜,如尼龙膜、铝叠层 Tedlar 膜及类似的膜制成。在此例中,透光的热塑性有机树脂 402 作为粘结剂将光生伏打元件 403 与氟塑料膜 401 及绝缘层 404 粘结在一起,还作为填充物保护太阳能电池免受外界擦伤和冲撞。

然而,前述的热塑性透光的有机树脂,特别是 EVA 在耐热和防水两方面都不尽完善。因而,使用 EVA 和上述氟塑料作表面层的太阳能电池组件存在以下各问题。

太阳能电池组件暴露于直射的阳光下,其表面变热,温度会高于 65℃。密封太阳能电池组件所用的 EVA 在如此的高温下有形变的可能,因为 EVA 树脂的 Vicat 软化点在 40℃以下。当太阳能电

池组件与建筑材料如屋顶材料集成使用时,该问题尤为严重。

在导电金属衬底上所形成的薄膜半导体光生伏打元件由于衬底不平坦或所形成的膜不均匀,有可能引起衬底与透光导电层之间的短路。虽然可用缺陷去除处理消除短路,处理后的元件仍潜在引发再短路。在潮湿的场合会加速短路的再发生。

构成太阳能电池组件的最外层的氟塑料树脂几乎起不到隔潮作用。而且不能指望以高吸湿的 EVA 树脂密封光生伏打元件能确保在高温高湿的条件下太阳能电池组件的长期稳定。另外,在潮湿的场合,EVA 树脂中的乙酸酸基团很可能水解,析出乙酸,加速光生伏打元件的短路或导致透光导电表面的腐蚀。

日本专利公开 No. 62—9232 公开了一种用于太阳能电池的粘性填充薄片材料,它由硅烷改性的乙烯共聚物和有机过氧化物的混合物组成。日本专利公开 No 62—14111 公开了一种用于太阳能电池的粘性填充薄片材料,它由乙烯共聚物组成,其中含有偶合剂和有机过氧化物。

但是,上述日本专利公开根本没有描述太阳能电池元件是在元件入射光侧用 EVA 树脂和氟塑料树脂覆盖经缺陷去除处理的元件而制备的。而且这些日本专利公开也没有描述 EVA 树脂的低耐热和高吸湿性或从 EVA 树脂析出酸,又没有提及 EVA 树脂和其它乙烯类共聚物之间的差别。所以,值得探讨使用 EVA 以外的乙烯类共聚物。

本发明的目的在于提供一种用透光树脂密封的半导体,用有机聚合物树脂层至少密封在光电转换器如光生伏打元件、光敏器等入射光面,该有机树脂层包括乙烯和不饱和脂肪酸酯的共聚

物。

本发明的目的在于提供一种用透光树脂密封的用于太阳能电池的半导体，该半导体设置具有高耐热性、低吸湿性的表面覆盖材料，即使在潮湿的场合也不析出游离的酸，在高温几乎不形变，使在高湿度下由光生伏打元件旁路电阻下降所引起的太阳能电池性能的退化减至最低。

图1是本发明的透光树脂密封的半导体，如太阳能电池组件的剖面示意图。

图2A是用于图1所示的太阳能电池组件的光电转换器的剖面示意图，图2B是元件入射光侧的平面图。

图3是实施例1的太阳能电池组件的剖面示意图。

图4是用于对比的太阳能电池组件的剖面示意图。

本发明的透光树脂密封的半导体是用一种有机聚合物树脂层在光电转换器的入射光面密封，其中的有机树脂层包括乙烯和不饱和脂肪酸酯的共聚物。包括乙烯和不饱和脂肪酸酯的共聚物的有机聚合物树脂层作为表面覆盖材料具有以下效果。

(1) 该覆盖层是耐热的，不会因高温下使用填充物的软化而引起形变和脱落。

(2) 该覆盖层是耐潮湿的，能防止湿气穿透、抑制酸的析出，降低湿气对光生伏打元件原有的不利影响。

(3) 当将该覆盖层应用于为修复短路部位已做缺陷去除处理的光生伏打元件时，它能防止在缺陷去除处理的光生伏打元件中易于由水和析出的酸引起的旁路电阻的下降，因而延缓了由于湿度引起太阳能电池性能的下降。

参照图 1,下面将描述作为本发明的透光树脂密封半导体之一例的太阳能电池组件的结构。外来光 100 通过最外表面膜 103 入射到光生伏打元件 101。由光生伏打元件 101 所产生的电动势通过输出端(图中未表示)取出。

### 光电转换器 101

本发明的光生伏打元件是一个光电转换器,它包括例如在导电衬底上所形成的光敏半导体层作为光生伏打元件。其结构实例示意地表示在图 2A 和 2B,由导电衬底 201、背侧反射层 202、光敏半导体层 203、透光导电层 204 及收集电极 205 构成。

导电衬底 201 导电衬底 201 作为光生伏打元件 101 的基底材料,并作为下电极。其构成材料包括:硅、钽、钼、钨、不锈钢、铝、铜、钛、碳片、镀铅钢,及其上有导电层的树脂、陶瓷和玻璃。在上述导电衬底 201 上可由金属层、金属氧化物层,或其叠层形成背侧反射层 202。金属层可由 Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni 等形成。金属氧化物层可由 ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(ITO)等形成。金属层和金属氧化物层可通过电阻加热蒸发淀积、电子束蒸发淀积、溅射、或类似方法形成。

### 光敏半导体层 203

光敏半导体层 203 进行光电转换。具体材料包括:pn 结型多晶硅、pin 组合型非晶硅、以及诸如 CuInSe<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、GaAs、CdS/CuS、CdS/CdTe、CdS/InP 和 CdTe/Cu<sub>2</sub>Te 化合物半导体。多晶硅型光敏半导体层可通过熔硅形成薄片和非晶硅的热处理工艺形成。非晶硅型光敏半导体层可使用硅烷气通过等离子体 CVD 形成。化合物半导体型光敏半导体层可通过离子涂镀、离子束淀积、真空蒸



发淀积、溅射、电解淀积或类似方法形成。

### 透光导电层 204

透光导电层 204 被用于具有更高电阻的太阳能电池,并作为上电极。其材料的具体实例包括: $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$  (ITO)、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、高浓度掺杂的结晶半导体层及与半导体具有欧姆结的金属薄膜。透光导电层 204 可通过电阻加热蒸发淀积、溅射、喷涂、CVD、杂质扩散、或类似方法形成。

增设有透光层的光生伏打元件由于导电衬底和/或所形成的光敏半导体层的不平坦,在导电衬底和透光导电层之间会有局部短路。即,光生伏打元件有一低的漏电阻(旁路电阻)。按输出电压比出现漏电流。为修补,在透光导电层形成后,对元件进行缺陷去除处理。在 USP 4,727,970 中对这种处理已有详细描述。通过这种处理,光生伏打元件的旁路电阻被控制在  $1\sim 500\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  范围内,优选在  $10\sim 500\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

### 收集电极 205

在透光导电层 204 上可设置栅状收集电极 205。用于收集电极 205 的具体材料之实例包括: $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$  及  $\text{Sn}$  以及导电膏如银膏。收集电极 205 可采用掩模图形,通过溅射、电阻加热及 CVD 法形成;淀积整个金属膜,然后再按图形刻蚀掉不需要的部分形成;通过光增强 CVD 直接形成栅状电极图形;先形成栅状电极的负图形掩模,然后电镀金属;印刷导电膏;通过焊接将金属丝焊到印刷上的导电膏部位,或类似的方法形成。

导电膏包括:在粘合剂聚合物中分散银、金、铜、镍、碳或类似的粉末。粘合剂聚合物包括:聚酯树脂、环氧树脂、丙烯酸系树脂、醇

酸树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、橡胶、聚氨酯树脂以及酚树脂。

### 输出端子 206

最后,将取出电动势的输出端子 206a、206b 分别焊结在导电衬底 201 及收集电极 205 上。通过点焊或钎焊将金属件如铜片焊接到导电衬底 201 上。用导电膏或焊料将金属件电连接到收集电极 205 上。

可将通过上述过程制得的光生伏打元件 101 串联或并联,以得到预期的电压或电流强度。或者将光生伏打元件集成于绝缘衬底上以获得预期的电压或电流强度。

### 背面覆盖膜 105

背面覆盖膜 105 使光生伏打元件 101 的导电衬底 201 与外界电绝缘。指望所用的材料对导电衬底 201 具有充分的电绝缘性能,长期使用中经久耐用,耐热膨胀和热收缩,并具有韧性。用于背面覆盖膜的具体实例有尼龙膜及聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

### 背侧填充物 104

背侧填充物 104 使背面覆盖膜 105 与光生伏打元件 101 粘接。期望用于背侧填充物 104 的材料具有足够的粘结性能、经久耐用,耐热膨胀和热收缩,及柔性。其具体实例包括:热熔粘合剂如 EVA,及聚乙烯醇缩丁醛、双侧涂敷带,及柔性环氧粘合剂。背侧填充物 104 可用与下文描述的前侧填充物 102 相同的材料制成。

在太阳能电池组件用于高温,如与建筑材料如屋顶材料集成的情况下,填充物最好是交联的,以确保高温下的粘合力。一般用有机过氧化物进行如 EVA 等材料的交联。

可将加固板粘附到背面覆盖膜 105 的外表面,以增强机械强

度；或防止太阳能电池组件由于温度变化而引起的扭曲或翘曲。加固板适合用钢板、塑料板、FRP(玻璃纤维增强塑料)或类似的板制成。

### 填充物 102

下面详细说明本发明中所用的填充物 102。采用一种树脂作为填充物，以覆盖光生伏打元件的粗糙表面，并保护光生伏打元件避开外界环境。当设置表面膜时，填充物起着使表面膜与光生伏打元件粘合的作用。因此，要求该填充物除具有高透光率外，还要具有耐气候性、粘合性、耐热性，还要有低的吸湿性，不析出酸。乙烯和不饱和脂族羧酸（脂肪酸）的共聚物树脂适合满足上述要求。具体地说包括：乙烯—丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯—丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯—丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯—甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMM)及乙烯—甲基丙烯酸乙酯共聚物(EEM)。在这些乙烯—不饱和脂族羧酸中，从可用性和成本上看，EMA 和 EEA 是适合的，而从透光率上看 EEA 更适合。

为改善耐热性和粘合性，希望构成填充物的树脂是交联的。一般采用交联剂，如异氰酸酯、密胺和有机过氧化物实现交联。希望本发明所采用的交联剂具有足够长的适用期，引起快速交联反应，并且不释放或几乎不释放物质。

有机过氧化物满足了上述要求。现详细描述有机过氧化物。有机过氧化物的交联反应是借助于从有机过氧化物所产生的游离基从树脂分子中夺取氢原子，形成碳—碳键而完成。有机过氧化物被热解、氧化还原分解、或离子分解而激活。一般是优选采用热分解。

根据化学结构可将有机过氧化物分为：

氢过氧化物、二烷基(芳香基)过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化酮缩醇、过氧化酯、过氧化碳酸酯、及酮过氧化物。

氢过氧化物包括:

叔丁基氢过氧化物、

1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、

萘烷氢过氧化氢、

氢过氧化枯烯、

对异丙基苯甲烷氢过氧化物、

二异丙基苯氢过氧化物

2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、

环己烷氢过氧化物、以及

3,3,5-三甲基己酮氢过氧化物。

二烷基(芳香基)过氧化物包括:

二叔丁基过氧化物、

二枯基过氧化物、以及

叔丁基枯基过氧化物。

二酰基过氧化物包括:

过氧化二乙酰、

过氧化二丙酰、

过氧化二异丁酰、

过氧化二辛酰、

过氧化二癸酰、

过氧化二月桂酰、

过氧化双(3,3,5-三甲基己酰)、

过氧化苯甲酰、

间甲苯基过氧化物、

过氧化对氯苯甲酰、

过氧化2,4-二氯苯甲酰

及过氧丁二酸。

过氧化酮缩醇包括:

2,2—二叔丁基过氧丁烷、

1,1—二叔丁基过氧环己烷、

1,1—二(叔丁基过氧)—3,3,5—三甲基环己烷、

2,5—二甲基—2,5—二(叔丁基过氧)己烷、

2,5—二甲基—2,5—二(叔丁基过氧)己炔—3、

1,3—二(叔丁基过氧异丙基)苯、

2,5—二甲基—2,5—二苯甲酰基过氧己烷、

2,5—二甲基—2,5—二(过氧苯甲酰)乙炔—3,以及 正丁基—4,4—双(叔丁基过氧)戊酸酯。

过氧化酯包括:叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧新戊酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧 3,3,5—三甲基己酸酯、叔丁基过氧 2—乙基己酸酯、(1,1,3,3—四甲基丁基过氧)2—乙基己酸酯、叔丁基过氧月桂酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、二(叔丁基过氧)己二酸酯、2,5—二甲基—2,5—二(过氧—2—乙基己酰)己烷、二(叔丁基过氧)间苯二甲酸酯、叔丁基过氧马来酸酯、及乙酰环己基磺酰过氧化物。

过氧碳酸酯包括:

叔丁基过氧碳酸异丙酯、

二正丙基过氧二碳酸酯、

二仲丁基过氧碳酸酯、

二(异丙基过氧)二碳酸酯、

二(2—乙基己基过氧)二碳酸酯、

二(2—乙氧乙基过氧)二碳酸酯、

二(甲氧异丙基过氧)碳酸酯、

二(3-甲氧丁基过氧)二碳酸酯、

双(4-叔丁基环己基过氧)二碳酸酯。

酮过氧化物包括：

乙酰丙酮过氧化物、

甲基乙基酮过氧化物、

甲基异丁基酮过氧化物、以及

酮过氧化物。

此外，乙烯基—三(叔丁基过氧)硅烷等也是有用的过氧化物。

以填充材料为基础，所使用的有机过氧化物最好为 0.1wt% ~5wt%。填充物可以是交联的，同时通过对有机过氧化物和填充材料的混合物的热压，热粘合到太阳能电池组件上。加热温度和加热时间依有机过氧化物的热分解特性而定。一般，热粘合的温度和时间选择到有 90% 以上最好有 95% 以上的有机过氧化物被分解的温度和时间。通过使用热辊或热压机进行加压，或使用气袋型模具将系统抽真空，以大气压力进行加压。至于交联助剂，最好使用三烯丙基氰尿酸酯，以有效地进行交联反应，一般为填充物的 0.1wt% ~5wt%。

在填充的树脂中常常加入热氧化抑制剂，以使树脂在高温下稳定。适合的量，以树脂的重量为 100 重量份，抑制剂的量为 0.1~1 重量份。热氧化抑制剂可分为：单酚类、双酚类、聚合酚类、硫类、及亚磷酸酯类。

单酚类抑制剂包括：2,6-二叔丁基对甲酚、丁基化羟基苯甲醚、以及 2,6-二叔丁基-4-乙基酚。

· 双酚类抑制剂包括:

2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基酚)、

2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基酚)、

4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基酚)、

4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基酚)、以及

3,9-双[1,1-二甲基-2-[ $\beta$ -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺旋]-5,5-十一烷。

聚合酚类抑制剂包括:

1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基)苯、四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸根]甲烷、双(3,3'-双-4'-羟基-3'-叔丁基苯基)丁酸/乙二醇酯、1,3,5-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯甲基)-均三嗪-2,4-6-(1H,3H,5H)三酮、以及生育酚(维生素E)。

硫类抑制剂包括:二月桂硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、及二硬脂基硫代二丙酸酯。

亚磷酸酯类抑制剂包括:

亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基异癸酯、

亚磷酸苯基二异癸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基双十三烷基)亚磷酸酯、

环新戊烷四基一双(亚磷酸十八烷基酯)、

三(亚磷酸单和/或双苯酯)、

二异癸基五季戊四醇二亚磷酸酯、

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、

10-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、

10-癸氧基-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲、

环新戊烷四基-双(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、

环新戊烷四基-双(2,6-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、

以及

2,2-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯基)亚磷酸辛酯。

另外,最好在填充树脂中添加紫外线吸收剂,以防止光敏退化并改善耐气候性。以树脂重量为100份、紫外线吸收剂重量为0.1~0.5份。紫外线吸收剂是公知的,并可根据化学构结构为:

水杨酸酯类、二苯酮类、苯并三唑类、及氰基丙烯酸酯类。

水杨酸酯类紫外线吸收剂包括:水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁苯酯、及水杨酸对辛苯酯。

二苯酮类紫外线吸收剂包括:

2,4-二羟基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基二苯酮、2-羟基-4-辛氧基二苯酮、2-羟基-4-十二烷氧基二苯酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯酮、以及双(2-甲氧基-4-羟基-5-二苯酮)甲烷。

苯并三唑类紫外线吸收剂包括:

2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、

2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、

2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、



2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、

2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、

2-(2'-羟基-3,5'-二叔戊基苯基)苯并三唑、

2-[2'-羟基-3'-(3'',4'',5'',6''-四氢苯二酰亚氨基甲基)-5'-甲基苯基]苯并三唑、以及

2,2-亚甲基-双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]。

氰基丙烯酸酯类紫外线吸收剂包括：

2-乙基己基 2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯及乙基 2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯。

最好将一种或多种上述紫外线吸收剂添加到填充树脂中。

通过添加受阻胺类光致稳定剂也能改善耐气候性。受阻胺光致稳定剂不像紫外线吸收剂那样吸收紫外光，但与紫外线吸收剂相结合，对改善耐气候性呈现显著的协同效应。光致稳定剂的用量，以树脂重为100份，它的重量为0.1~0.3份。除受阻胺之外的光致稳定剂一般是有色的，所以不适用于稳定本发明的填充物。

受阻胺类光致稳定剂包括：

琥珀酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物、

聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪 2,4-亚基}{2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基}亚氨基}]六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}]、

N,N'-双(3-氰丙基)亚乙基二胺-2,4-双[N-丁基-N

—(1,2,2,6,6—五甲基—4—哌啶基)氨基]—6—氯—1,3,5—三  
嗪缩合物、

双(2,2,6,6—四甲基—4—哌啶基)癸二酸酯、

双(1,2,2,6,6—五甲基—4—哌啶基)2—(3,5—二叔丁基—4  
—羟基苯甲基)—2—正丁基丙二酸酯。

考虑到太阳能电池组件的工作环境，希望紫外线吸收剂、光致  
稳定剂和热氧化抑制剂是低挥发的。

如果期望太阳能电池组件工作在更恶劣的条件下，最好增加  
填充材料对光生伏打元件和对表面膜的粘附力。将硅烷偶合剂或有  
机钛酸酯添加到填充材料中可改善其粘附力。

硅烷偶合剂包括

乙烯基三氯硅烷、乙烯基—三(β—甲氧乙氧基)硅烷、乙烯基三  
乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、

γ—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、

β—(3,4—环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、

γ—缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、

N—β(氨基乙基)—γ—氨基丙基三甲氧基硅烷、

N—β(氨基乙基)—γ—氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、

γ—氨基丙基三乙氧基硅烷、

N—苯基—γ—氨基丙基三甲氧基硅烷、

γ—巯基丙基三甲氧基硅烷、

γ—氯丙基三甲氧基硅烷等。

为给光生伏打元件引入足够量的光、希望填充树脂的透光率在  
波长 400~800nm 范围内不低于 80%，最好不低于 90%。为了促

进从外界引入光，填充物的折射系数较好在 1.1~2.0，最好在 1.1~1.6 的范围内。

表面膜 103，太阳能电池组件的最外层，应具有耐气候性、防水性、耐湿性、机械强度及其它特性，以确保太阳能电池组件长期暴露于户外工作的可靠性。适合于表面膜的材料包括：四氟乙烯—乙烯共聚物树脂(ETFE)、

聚氟乙烯树脂(PVF)、聚偏氟乙烯树脂(PVDF)、聚四氟乙烯树脂(TFE)、四氟乙烯—六氟丙烯共聚物(FEP)、及聚三氟氯乙烯树脂(CTFE)。从耐气候性看，聚偏氟乙烯树脂是适合的。从耐气候性和机械强度上看，四氟乙烯—乙烯共聚物特别适合。

为改善填充材料的粘附性，最好使表面膜经过等离子体处理或电晕处理。为改善机械强度可延展表面膜。

现在描述制作太阳能电池组件的工艺，其中将采用上述的光生伏打元件、填充树脂、表面膜及背面覆盖材料。

通过任何方法，可将填料树脂 102 至少施加于光生伏打元件的入射光面上，如施加填料溶液再使溶剂蒸发；在光生伏打元件表面均匀施加粉末填料再使粉末填料热融合；通过狭缝将热熔填料挤压到元件上，通过热挤压成型形成填料片并使之压合在光生伏打元件上；以及类似的方法。

当以溶液形式施加填料时，可将一些添加剂，如硅烷偶合剂，紫外线吸收剂及抗氧化剂同时溶解于其内。当用粉末材料的热融合施加填料或当热挤压填料时，也需将添加物预先混入。

在使用预先形成填料膜的情况下，按指定的顺序布置背侧填充层 104、背面覆盖膜 105、光生伏打元件、填料膜及表面膜 103，将

各层材料加热压合,制成太阳能电池组件。如需设置,将增强板压合到背面覆盖膜上,两者之间涂有粘合剂。在上述生产步骤之前或之后均可进行这种压合。

在填料形成片状的情况下,填料片被置于光生伏打电池元件和表面膜之间,再按上述制作太阳能电池组件相同方法加热压合。

热压合也可通过真空叠合、辊压叠合等方法进行。

下面参照实施例更详细地描述本发明。

### 实施例 1

#### 光生伏打元件

制作非晶硅( $\alpha$ -Si)太阳能电池(光生伏打元件)。参照图 2A 和 2B 描述制作步骤。

在洁净的不锈钢片衬底 201 上,通过溅射法连续形成 5000 $\text{\AA}$  厚的 Al 层和 5000 $\text{\AA}$  厚的 ZnO 层,作为背侧反射层 202。然后通过等离子 CVD,用  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{PH}_3$  和  $\text{H}_2$  混合气体形成 n 型  $\alpha$ -Si 层;用  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  混合气体形成 i 型  $\alpha$ -Si 层;以及用  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{BF}_3$  和  $\text{H}_2$  混合气体形成 p 型微晶硅 ( $\mu\text{c-Si}$ ) 层。这样就形成了光敏半导体层 203 的串级式  $\alpha$ -Si 光生伏打半导体层,它由按指定顺序排列的 150 $\text{\AA}$  厚的 n 型层、4000 $\text{\AA}$  厚的 i 型层、100 $\text{\AA}$  厚的 p 型层、100 $\text{\AA}$  厚的 n 型层、800 $\text{\AA}$  厚的 i 型层及 100 $\text{\AA}$  的 p 型层构成。

在其上,通过在  $\text{O}_2$  气氛中用电阻加热,蒸发淀积 In,形成 700 $\text{\AA}$  厚的  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜,作为透光导电层 204。

然后,为去除缺陷,按下面方法对光生伏打元件进行处理。将光生伏打元件浸入导电率调节在 50~70mS 的氯化铝水溶液中,使平板电极对着光生伏打元件的透光导电层。让光生伏打元件接地,

给平板电极施加正 3.5V 的电位两秒钟,以选择性地分解旁路部位的透光导电层。这种处理,使光生伏打元件的旁路电阻从处理前的  $1\sim 10\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$  提高到处理后的  $50\sim 200\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

通过丝网印刷宽  $200\mu\text{m}$  的铜膏线,再用糊状焊料固定一铜丝,形成收集电流的收集电极 205。用不锈钢焊料 208 将铜带焊接到不锈钢衬底 201 上,作为负端 206b。用导电粘合剂或焊料 207 将锡箔带焊接到电流收集电极 205 上,作为正端 206a。这样就完成了一个光生伏打元件。

参照图 3 按下述的生产步骤来制备太阳能电池组件。

### 覆盖材料

将 100 份(重量)的颗粒状的 EEA 树脂(乙烯—丙烯酸乙酯共聚物,丙烯酸乙酯部分含量:25wt%)、3 份(重量)的 2,5—二甲基—2,5—双(叔丁基过氧)己烷作交联剂、0.3 份(重量)的  $\gamma$ —甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷作硅烷偶合剂、0.3 份(重量)的 2—羟基—4—辛氧基二苯酮作紫外线吸收剂、0.1 份(重量)的双(2,2,6,6—四甲基—4—哌啶基)癸二酸酯作光致稳定剂以及 0.2 份(重量)的三(壬基苯基)亚磷酸酯作抗氧化剂混合制作填充物 302 的填料组合物。为避免交联剂的热分解,在  $80\sim 100^\circ\text{C}$  的低温热熔组合物,再通过 T—模狭缝挤出,使组合物形成厚  $400\mu\text{m}$  的薄片(下文称作 EEA 片)。用该 EEA 片作填充物 302。

表面膜 303 是 ETFE 膜(商品名 Tefzel T2 膜,单轴延展的,  $38\mu\text{m}$  厚, Dupont 公司产),为与下面的有机聚合物树脂膜粘附,在表面用电晕放电处理过。

背面覆盖膜 304 是厚  $120\mu\text{m}$  的铝叠合 Tedler 膜(东海铝箔株

式会社产)。

增强板 305 是厚 0.3mm 的镀锌钢板。

### 叠层压合

将上述光生伏打元件与前述覆盖材料叠层压合,以得到图 3 所示的结构。将 EEA 片和表面膜置于光生伏打元件的入射光面,将 EEA 片、铝叠合 Tdeler 膜和增强板置于光生伏打元件的背面,用真空层合设备在 150℃加压、去气 30 分钟,加热该层叠物。在光生伏打元件的背侧设置输出端子 306,以便通过预先形成的穿过镀锌钢板的输出孔 307 取出输出。

这样就制备了本发明的太阳能电池组件。

### 实施例 2

按与实施例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是 EEA 树脂包含 19wt% 的丙烯酸乙酯单元。

实施例 3 按与实施例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是 EEA 树脂包含 35wt% 的丙烯酸乙酯单元。

实施例 4 按与实施例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是 EEA 树脂被代之以使用 EMA 树脂(乙烯—丙烯酸甲酯共聚物)。

### 实施例 5

按与实施例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是未采用交联剂制备 EEA 片,并将真空层合的加热时间缩短到 5 分钟,因为不进行交联。

### 对比例 1

按与实施例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是填充片是由 EVA(乙酸乙烯酯单元含量:33wt%,商品名:Evaflex 150,

Mitsui Dupont Polychemical 公司产)取代 EEA 树脂而制备。

### 对比例 2

按与对比例 1 相同的方法制备太阳能电池组件,只是对比例 1 中的 EVA 被代之以使用另一种 EVA 树脂(乙酸乙烯酯单元含量: 28wt%, 商品名: Evaflex 250, Mitsui Dupont Polychemical 公司产)。

### 对比例 3

按与实施例 5 相同的方法制备太阳能电池组件,只是 EEA 树脂被代之以对比例 1 中所用 EVA 树脂。

### 评定方法

按下面各项指标评定实施例 1~5 和对比例 1~3 中所得到的太阳能电池组件。表 1 表示出评定之结果。

#### (1)耐热性:

让太阳能电池组件在 100℃的气氛中保持 24 小时。对未显示变化的组件评定为“良”

#### (2)初始的转换效率:

在制备太阳能电池组件之后,立刻在光强为 5100mW/cm<sup>2</sup> 的光强 AM1.5 辐照下测量光电转换效率。

#### (3)耐湿度:

在 AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup> 模拟阳光辐照下,让太阳能电池组件在 85℃、85%RH 的气氛中保持 24 小时。在 AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup> 的光辐照下测量上述暴露处理之前、之后的太阳能电池组件的转换效率。对 10 块组件进行测量,计算转换效率的相对下降比率的平均值。此外,测量 10 块组件的暗态旁路电阻,计算平均旁路电阻。

表 1 表明以 EEA 树脂覆盖的太阳能电池根本不变形；呈现出极好的耐热性。特别是，实施例 5 和对比例 3 中的树脂是不交联的，与 EVA 树脂相比 EEA 树脂是实用的，因为 EEA 树脂的软化点较高。

以 EMA 涂敷的组件的起始转换效率稍低一些。这是因为 EMA 的透光率比 EEA 和 EVA 的稍低些。EEA 的效率与 EVA 的相同，说明这种树脂的透光率不成问题。

关于耐湿度的评定，实施例中的转换效率的退化显然低于对比例的退化。这是由于采用 EEA 树脂的旁路电阻的下降低于采用 EVA 覆盖的下降。下文考虑这两种因素。

原因之一是树脂的吸水性上的差异。具体地讲，实施例 1 中所采用的 EEA 树脂在 40℃、90%RH 的吸水性为 420ppm，而 EVA 树脂在相同的条件下的吸水性为 1860ppm，这超过了 EEA 树脂的 4 倍。吸水性依赖于同类树脂中共聚单体之含量。然而，EEA 的吸水性低于 EVA。认为旁路电阻的下降是由于金属，如在元件表面上所设置的收集电极的电离化及随后的金属沉淀。在这种电离化—沉淀的机理中，水是必不可少的。因而，光生伏打元件覆盖树脂的吸水率越高，就越能加速电离化，导致旁路电阻的下降。

另一原因是从树脂中析出酸。由于乙酸酯基团的水解，使 EVA 树脂析出乙酸，而加速前述的电离化。相反，EEA 树脂和 EMA 树脂则不会引起酸的析出，与 EVA 树脂相比，因吸水率低而延缓了混合物的电离化。

本发明的太阳能电池组件不为上述实施例所限，在本发明的要点范围内当然可以改型。



用至少一层乙烯与不饱和脂肪酸酯的共聚物的透光有机聚合物树脂至少密封在本发明的太阳能电池组件的入射光面。所以,当太阳能电池组件暴露于直射阳光辐照下,能防止太阳能电池组件的表面覆盖材料由高温所引起的形变和脱落。另外,渗透到有机聚合物树脂内的水极少,在覆盖材料中不易发生酸的析出,因而降低了潮湿对元件的不利影响,并防止经缺陷去除处理的光生伏打元件因湿度所致的性能下降。

表 1

耐 湿 性					
	耐 热 性	起始 转换 效率	转换效率 的相对下 降比	旁 路 电 阻 (KΩ.cm <sup>2</sup> )	
				测试前	测试后
实施例					
1	良	7.6%	7%	120	15
2	良	7.6%	5%	90	23
3	良	7.5%	10%	105	8
4	良	7.3%	8%	110	12
5	良	7.6%	8%	90	11
对比例					
1	良	7.6%	23%	105	1.3
2	良	7.5%	17%	90	3.7
3	变形 明显	7.6%	25%	115	0.8

图 1

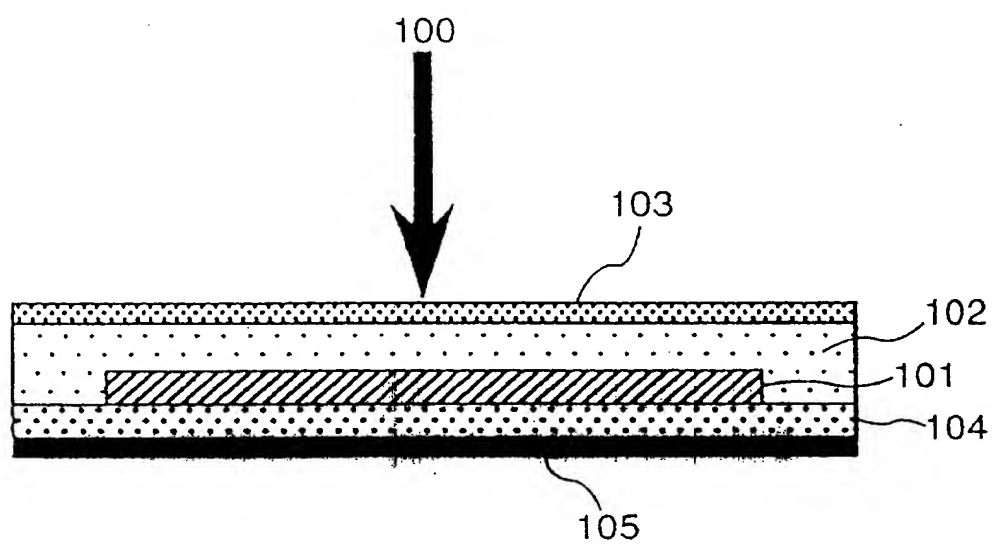


图 2A

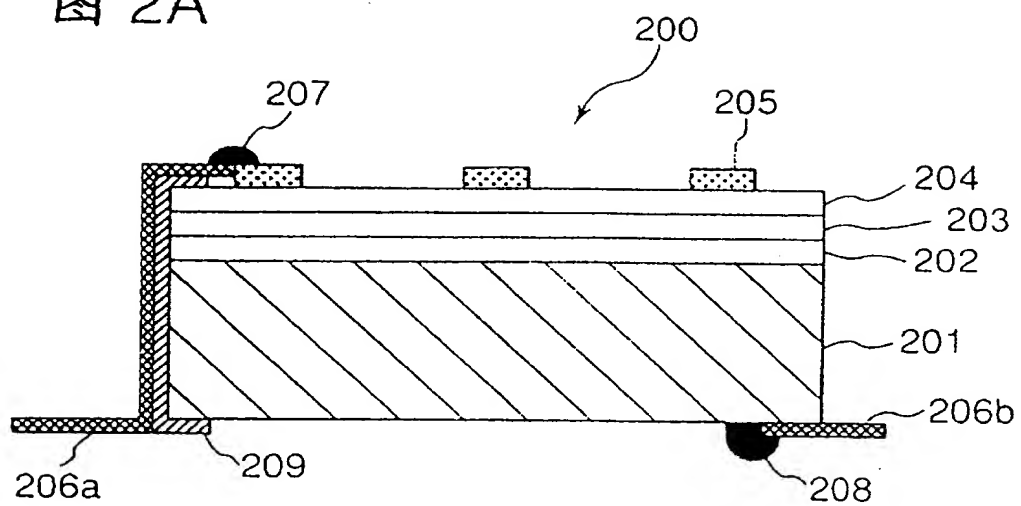


图 2B

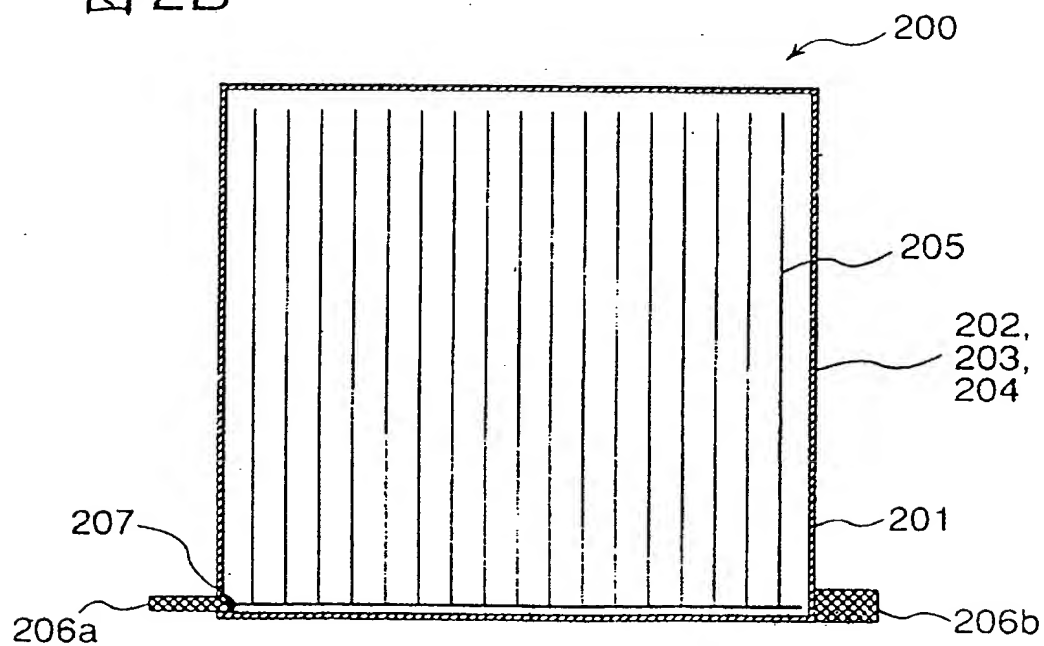


图 3

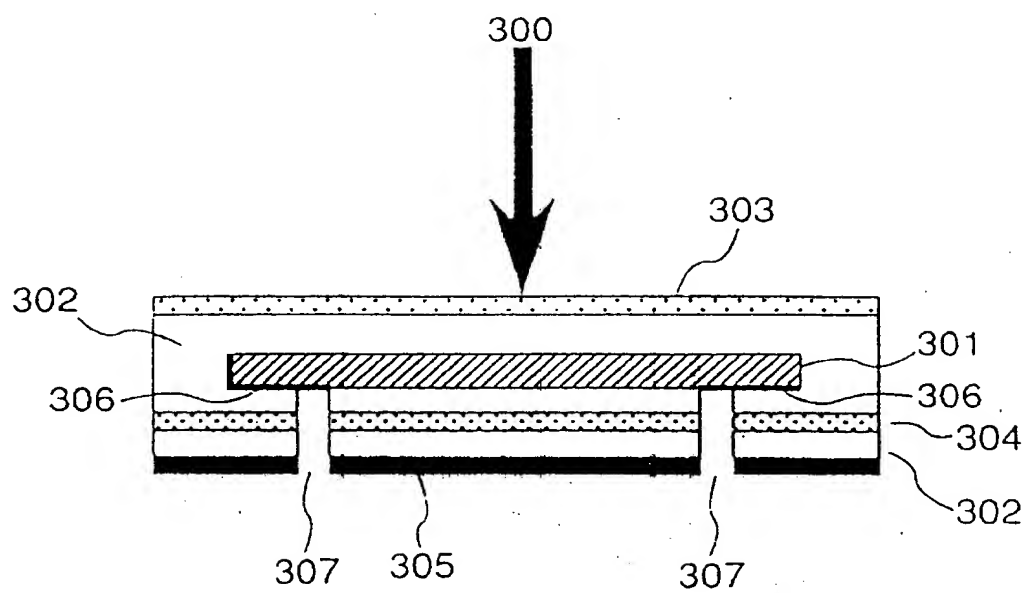


图 4

